

2/19/1

003519850

WPI Acc No: 1982-67835E/ 198232

Mfr. of polyurethane by polycondensation of diamine - using  
activated bis-carbonate diol reagent to give linear structure and  
solubility in organic solvents

Patent Assignee: PHYSIOLOGY INST (PHYS-R)

Inventor: KARTVELISH T M; KATSARAVA R D; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 872531	B	19811015				198232 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2808343 A 19790807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 872531	B		4		

Abstract (Basic): SU 872531 B

Mfr. of polyurethane uses activated bis-carbonate diol (I) (as diol deriv.) of formula: X-O-CO-O-R-O-CO-O-X (I) (where X is ortho- or para-nitrophenyl, 2,4-dinitro-phenyl, 2,4,5-trichlorophenyl or penta-chloro-phenyl gps. R is -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) and reaction temp. 75-120 deg. C to give prod. with linear structure, solubility in organic solvent (e.g. DMF), and increased yield (69-94%) and viscosity characteristics (e.g. intrinsic visc. is 0.5-1.6 dl/g. in m-cresol). As previously, the process involves polycondensn. of iol deriv. and diamine.

In an example, 4.06g activated bis-carbonate (based on 1,3-propandiol and p-nitrophenol) are added at room temp. to a soln. of 1.16g (0.01 moles) hexamethylenediamine in 16.6ml. N,N-dimethyl formamide before stirring 45 mins. at room temp. and 2.5 hrs. at 105 deg. C. The polymeric prod. is pptd. by water. After extg. with ethanol the prod. is dried to give: yield 88%; intrinsic visc. 1.4 dl/g. in m-cresol at 25 deg. C.). Bul. 38/15.10.81. (4pp)

Title Terms: MANUFACTURE; POLYURETHANE; POLYCONDENSATION; DI; AMINE;  
ACTIVATE; DI; CARBONATE; DIOL; REAGENT; LINEAR; STRUCTURE; SOLUBLE;  
ORGANIC; SOLVENT

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-071/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-G

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0226 0230 1299 1319 1321 1323 1325 1329 1715  
3117 1723 1727 1913 2043 2064 2152 2172 2559 2575

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 013 02& 04& 150 151 157 163 169 170 171 172 173 200 206 207 208 225  
262 273 293 34- 344 346 355 398 512 532 537 59& 689 724

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**BEST AVAILABLE COPY**



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 872531

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 07.08.79 (21) 2808343/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.10.81. Бюллетень № 38

Дата опубликования описания 15.10.81

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08 G 71/04

(53) УДК 678.684  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

М. М. Завадшвили, Р. Д. Кацарава и Т. М. Каргвелишвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. И. С. Бериташвили

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

1

Изобретение относится к высокомолекулярным соединениям, а именно к синтезу полиуретанов, нашедших широкое применение в различных областях техники.

Известен способ получения полиуретанов конденсацией в растворе диизоцианатов с диолами [1].

Недостатки известного способа - необходимость синтеза дорогостоящих диизоцианатов, потеря растворимости полиуретанами в результате возникновения пространственных сшивок за счет взаимодействия уретановых группировок полимерных цепей с изоцианатными группами с образованием аллофанатных структур и трудность получения линейных полимеров.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения полиуретанов поликонденсацией в растворе производных диолов с диаминами с последующим высаживанием полиуретана водой [2].

Недостатки такого способа получения полиуретанов - низкие выходы и низкие

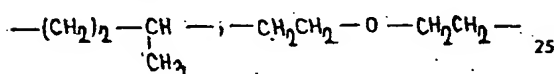
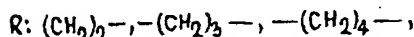
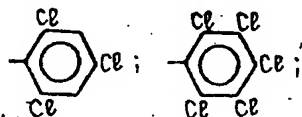
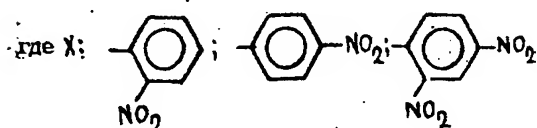
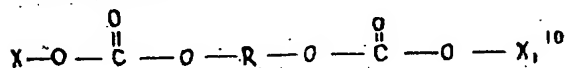
2

вязкостные характеристики полимеров, обусловленные протеканием побочных процессов взаимодействия хлорформатных группировок с растворителями и третичными аминами, используемыми в качестве акцептора хлористого водорода, что приводит к гибели функциональных групп; трудность хранения и транспортировки био-хлорформатов, обусловленная легкостью их гидролиза, сопровождающийся образованием монофункциональных примесей и увеличением давления (при гидролизе выделяются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ), а также протеканием интенсивной коррозии; неудобство работы с бисхлорформатами, большинство из которых жидкости; трудность очистки био-хлорформатов, обусловленная их высокими температурами кипения, они очищаются лишь перегонкой в вакууме; невозможность синтеза линейных полиуретанов с боковыми функциональными группами (например ОН-группами), с которыми хлорформаты активно реагируют.

BEST AVAILABLE COPY

Цель изобретения — получение полиуретана линейного строения, растворимого в органических растворителях, а также повышение процента его выхода.

Указанная цель достигается тем, что в качестве производных диолов используют активированные бис-карбонаты диолов общей формулы



и поликонденсацию проводят при 75–120°C.

Полученные таким образом полиуретаны полностью растворимы в органических растворителях, так как N, N'-диметил- 30 формамид (ДМФА), N, N'-диметилацетамид, N-метилпирролидон, м-крезол, смесь тетраглицерина с фенолом (3:1). Приведенная вязкость полученных полиуретанов 0,5–1,6 дл/г в м-крезоле, выход 69– 94% в зависимости от условий реакции и природы активирующей группы.

Синтезированные полимеры характеризуются по приведенной вязкости их растворов и данными ИК-спектрального анализа.

**Пример 1.** К раствору 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина (ГМДА) в 16,6 мл N, N'-диметилформамида добавляют 4,06 г активированного бис-карбоната на основе 1,3-пропандиола и п-нитрофенола при комнатной температуре. Наблюдается разогревание реакционного раствора в результате экзотермической реакции. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 45 мин, а затем помещают в силиконовую баню при 105°C (при комнатной температуре полимер выпадает из раствора, при нагревании до 105°C — гомогенный раствор). Перемешивание продолжают при 105°C в течение 2,5 ч и горячий реакционный раствор выливают в воду. Вы-

павший полимер отфильтровывают, промывают этиловым спиртом, экстрагируют спиртом в аппарате Сокслетта и сушат. Выход 88%;  $\eta_{пр}$  1,4 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 2.** Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного бис-карбоната используют бис-[2,4-динитро(карбофенокси)]-1,3-пропандиол (ДНКФП). Выход полиуретана 69%;  $\eta_{пр}$  0,60 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 3.** Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного бис-карбоната используют бис-[2,4,6-трихлор(карбофенокси)]-1,3-пропандиол (ТХКФП). Выход полиуретана 83%;  $\eta_{пр}$  0,61 дл/г, в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 4.** Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного карбоната используют бис-пентахлор(карбофенокси)-1,3-пропандиол (ПХКФП). Выход полиуретана 68%;  $\eta_{пр}$  0,48 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 5.** К раствору 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина в 16,7 мл N, N'-диметилформамида добавляют 4,20 г бис-[п-нитро(карбофенокси)-1,3-бутандиола (ПНКФБ). Наблюдается разогревание реакционного раствора в результате экзотермической реакции. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, а затем при 75°C в течение 3 ч (полимер растворим в N, N'-диметилформамиде при комнатной температуре). Реакционный раствор выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают водой, экстрагируют водой в аппарате Сокслетта и сушат. Выход 91%;  $\eta_{пр}$  0,96 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 6.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 5, с той лишь разницей, что используют бис-[пентахлор(карбофенокси)-1,3-бутандиол (ПХКФБ). Выход 71%;  $\eta_{пр}$  0,43 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

**Пример 7.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что реакцию проводят в гексаметилфосфотриамиде. Выход полиуретана 89%,  $\eta_{пр}$

0,7 дл/г при 25°C в м-крезоле, С 0,5 г/дл.

Пример 8. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве катализатора в реакционную смесь вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля триэтиламина на 1 моль диамина). Выход полиуретана 90%,  $\eta_{пр}$  1,6 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

Пример 9. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 2 с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля на 1 моль диамина). Выход полиуретана 82%;  $\eta_{пр}$  0,75 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

Пример 10. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 3, с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля на 1 моль диамина). Выход полиуретана 88%,  $\eta_{пр}$  0,85 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

Пример 11. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 4, с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля на 1 моль диамина). Выход 79%;  $\eta_{пр}$  0,75 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

Пример 12. Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той лишь разницей, что вместо гексаметилендиамина используют 4,4-диаминодифенилметан (ДАДМ) в реакцию проводят при 120°C. Выход полимера 89%,  $\eta_{пр}$  0,84 дл/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

Пример 13. Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что используют N-(2-оксиэтил)-этилендиамин (ОЭДА), а поликонденсацию проводят при комнатной температуре в течение 16 ч. Выход полимера 94%;  $\eta_{пр}$  1,06 дл/г в диметилформамиде при 25°C, С 0,5 г/дл.

Основные характеристики полученных полиуретанов приведены в таблице.

Активированный био-карбонат	Диамин	Растворитель (реакционная среда)	Катализатор	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход, % после экстракции	$\eta_{пр}$ дл/г (в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл)
1	2	3	4	5	6	7	8
ПНКФП*	ГМДА	ДМФА	-	105	2,5	88	1,40
ДНКФП	-	-	-	105	2,5	69	0,70
ТХКФП	-	-	-	105	2,5	83	0,61
ПХКФП	-	-	-	105	2,5	68	0,66
ПНКФБ	-	-	-	75	3,0	91	0,96
ПХКФБ	-	-	-	75	3,0	71	0,43
ПНКФП*	-	ГМФА**	-	105	2,5	89	0,70
-	-	ДМФА	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	90	1,60
ДНКФП	-	-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	82	0,75
ТХКФП	-	-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	88	0,85
ПХКФП	-	-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	79	0,75

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
ДНКФП	ДАДМ	-*-	-	120	2,5	89	0,84
ПНКФП*	ОЭДА	-*-	-	25	16	94	1,06

\* ПНКФП - бис-[n-нитро(карбофенокси)-1,3-пропандиол.

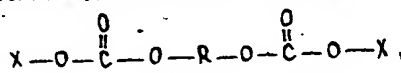
\*\* ГМФА - гексаметилфосфортриамид.

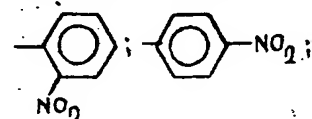
Применение предлагаемого способа получения полиуретанов обеспечивает по сравнению с известными способами высокие выходы и вязкостные характеристики целевых полиуретанов, обусловленные возможностью проведения поликонденсации в высокополярных растворителях (например, в N,N-диметилформамиде, гексаметилфосфорамиде) и отсутствием побочных реакций, приводящих к гибели функциональных групп; высокую гидролитическую устойчивость активированных бис-карбонатов; легкость транспортировки и хранения в течение продолжительного времени, отсутствие опасности выделения газообразных продуктов и, соответственно, повышения давления; отсутствие коррозии; строго линейную структуру полиуретанов, обусловленную отсутствием реакции ветвлений и сшивки; легкость очистки исходных мономеров обычной перекристаллизацией; возможность синтеза линейных полиуретанов с различными боковыми функциональными группами (например, -SH, -COOH, -OH группами), обусловленную высокой селективностью активированных карбонатных группировок, не взаимодействующих с указанными группировками.

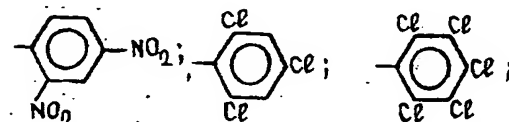
## Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения полиуретанов поликонденсацией в растворе производных ди-

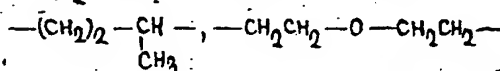
олов с диаминными с последующим выделением полиуретанов, отличающийся тем, что, с целью получения полиуретанов линейного строения, растворимого в органических растворителях, а также повышения выхода и вязкостных характеристик в качестве производных диолов используют активированные бис-карбонаты диолов общей формулы



где X: 



R:  $(CH_2)_2$ -,  $(CH_2)_3$ -,  $(CH_2)_4$ -,



и поликонденсацию проводят при 75-120°C.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Саундерс Дж. и Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., "Химия", 1968.

2. Морган П. У. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. Л., "Химия", 1970, с. 256 (прототип).

Составитель С. Пурина

Редактор С. Лыжова Техред Ж. Кастелевич

Корректор С. Шекмар

Заказ 8944/40

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4